

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B41M 1/30, 5/36, C08L 55/02, 69/00		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/01446
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 16. Januar 1997 (16.01.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/02551		(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, JP, KR, SG, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 13. Juni 1996 (13.06.96)			
(30) Prioritätsdaten: 195 23 086.8 26. Juni 1995 (26.06.95) DE		Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): EL SAYED, Aziz [DE/DE]; Saarlauterner Strasse 39, D-51375 Leverkusen (DE). GERLING, Frank [DE/DE]; Buysstrasse 1, D-40223 Düsseldorf (DE). MESSINA, Salvatore [IT/DE]; Schmalstrasse 2, D-33378 Rheda-Wiedenbrück (DE). MAGERSTEDT, Herbert [DE/DE]; Hölderlinstrasse 16, D-47445 Moers (DE). IDEL, Karsten-Josef [DE/DE]; Am Schwarzkamp 38, D-47802 Krefeld (DE). OSTLINNING, Edgar [DE/DE]; Rembrandtstrasse 37, D-40237 Düsseldorf (DE).			
(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).			
(54) Title: USE OF POLYMER MOLDING COMPOUNDS TO PRODUCE PARTIAL COLOR CHANGE USING LASER ENERGY TO GENERATE HIGH-CONTRAST OPTICAL INFORMATION			
(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON POLYMERFORMMASSEN ZUR PARTIELLEN FARBLICHEN VERÄNDERUNG DURCH LASERENERGIE ZUR ERZEUGUNG VON OPTISCHEN INFORMATIONEN MIT HOHEN KONTRASTEN			
(57) Abstract			
<p>The invention pertains to the use of polymer molding compounds composed of polymers selected from the group of polyamides, polyolefins, ABS-type graft polymer, polyacrylates, polymethacrylates or a mixture of polycarbonate, ABS-type graft polymer and optionally copolymer, carbon black, reinforcing materials, elastomer modifier, flame-protection additives and processing additives, to produce light or gray markings on a dark background using laser inscription, in particular to generate high-contrast optical information, for example letters, numbers, patterns and/or pictures, etc.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Die Erfindung betrifft die Verwendung von Polymerformmassen aus Polymer, ausgewählt aus der Gruppe der Polyamide, Polyolefine, Pflropfpolymerisat vom ABS-Typ, Polyacrylate, Polymethacrylate oder einer Mischung aus Polycarbonat, Pflropfpolymerisat vom ABS-Typ sowie gegebenenfalls Copolymerisat, Russ, Verstärkungsstoffe, Elastomermodifikator, Flammenschutzadditive und Verarbeitungsdadditiven zur Erzeugung von hellen oder grauen Zeichen auf dunklem Hintergrund mittels Laserbeschriftung, insbesondere zur Erzeugung von optischen Informationen, z.B. Buchstaben, Zahlen, Mustern und/oder Bildern usw. mit hohen Kontrasten.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

VERWENDUNG VON POLYMERFORMMASSEN ZUR PARTIELLEN FARBLICHEN
VERÄNDERUNG DURCH LASERENERGIE ZUR ERZEUGUNG VON
OPTISCHEN INFORMATIONEN MIT HOHEN KONTRASTEN

5

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Polymerformmassen zur partiellen farblichen Veränderung durch Laserenergie, insbesondere zur Erzeugung von optischen Informationen, z.B. Buchstaben, Zahlen, Mustern und/oder Bildern usw. mit sehr guten Kontrasten.

- 10 Die Aufbringung von Mustern, Buchstaben, Zahlen und/oder Bildern mittels Laserstrahlenschreiber zur Kennzeichnung und Dekoration von Formteilen aus Kunststoffen gewinnt in zunehmendem Maße an Bedeutung. Neben der Wirtschaftlichkeit gegenüber herkömmlichen Beschriftungsverfahren bietet die Laserbeschriftung hohe Flexibilität hinsichtlich Schriftart, Schriftgröße und Schriftdesign,
15 unabhängig von der Lotgröße. Das Markieren von elektrischen/elektronischen Bauelementen, Tastenkappen, Gehäusen und Ausweiskarten ist eine klassische Anwendung für Laserbeschriftung.

Folgende Möglichkeiten zur Kennzeichnung von Kunststoffen mittels Laserbeschriftung sind bekannt.

- 20 1. Dunkle Zeichen auf hellem Hintergrund

Eine Polymermatrix wird mit hellen Färbemitteln - Pigmenten oder Farbstoffen - eingefärbt. Bei der Laserbeschriftung wird durch Absorption der Laserenergie die Polymermatrix/das Färbemittel partiell carbonisiert. Dabei entsteht eine dunkle Verfärbung der hellen Polymermatrix. Dieses Verhalten ist auf Polymere, die zum Carbonisieren neigen, beschränkt.
25

Die hierdurch erreichbaren Kontrastverhältnisse reichen für viele Einsatzgebiete nicht aus. Die Zugabe von Färbemitteln, die durch Absorption der Laserenergie ihre Farbe ändern, wird in EP-A 0 190 997 beschrieben. So wird z.B. Polybutylenterephthalat mit Eisenoxid rot gefärbt. Bei der Laserbeschriftung entstehen dunkle Zeichen auf rotem Hintergrund. Das Kontrastverhältnis hat sich als nicht ausreichend erwiesen.
30

- 2 -

2. Helle Zeichen auf dunklem Hintergrund

5 Für diese Art der Beschriftung haben sich Polymere, Färbemittel oder Additive, die durch Absorption der Laserenergie zum Schäumen neigen, bewährt. Durch das Aufschäumen entstehen helle Schriften auf dunklem Untergrund. Die erreichbaren Kontrastverhältnisse sind für viele Einsatzgebiete nicht ausreichend.

Die vorliegende Erfindung betrifft Polymerformmassen, die bei Absorption der Laserenergie helle Zeichen auf dunklem Hintergrund mit sehr hohem Kontrastverhältnis ergeben.

10 Überraschend wurde gefunden, daß durch die Verwendung von sehr fein verteiltem Ruß in der Polymermatrix helle Zeichen auf dunklem Hintergrund durch Absorption der Laserenergie erreicht werden können. Durch Veränderung der Laserenergie können verschiedene Graustufen erhalten werden.

15 Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Polymerformmassen bestehend aus:

- 20 A) 99,97 bis 50, vorzugsweise 99,97 bis 70 Gew.-Teile Polymer, ausgewählt aus der Gruppe der Polyamide, Polyolefine, Pfropfpolymerisat vom ABS-Typ, Polyacrylate, Polymethacrylate oder einer Mischung aus Polycarbonat, Pfropfpolymerisat vom ABS-Typ sowie gegebenenfalls Copolymerisat,
- B) 0,03 bis 0,5, vorzugsweise 0,03 bis 0,3 Gew.-Teile Ruß,
- C) 0 bis 50 Gew.-Teile Verstärkungsstoffe,
- D) 0 bis 20 Gew.-Teile Elastomermodifikator,
- 25 E) 0 bis 55 Gew.-Teile Flammenschutzadditive und
- F) 0 bis 2 Gew.-Teile Verarbeitungsadditiven

zur Erzeugung von hellen oder grauen Zeichen auf dunklem Hintergrund mittels Laserstrahlenschreiber.

30 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der gefärbten Polymere zur Herstellung von Formgegenständen, die mittels Laserstrahlenschreiber

- 3 -

beschriftet, gekennzeichnet oder mit bildlichen Darstellungen versehen werden können.

Die Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Polymerformmassen kann auf handelsüblichen Einwellen- und Zweiwellenextrudern erfolgen. Die Dosierung des Rußes erfolgt als Farbkonzentrat. Zur Herstellung der Formteile können handelsübliche Spritzgießmaschinen verwendet werden.

Erfindungsgemäß geeignete, thermoplastische Polyamide sind im allgemeinen aliphatische Polyamide oder Polyamide mit überwiegend aliphatischem Anteil. Bevorzugt sind Polyamid 6 oder Polyamid 66 oder Copolyamide von Polyamid 6 mit Diaminen (bevorzugt C_4 - C_{16} -, insbesondere C_4 - C_8 -Alkylendiaminen) und Dicarbonsäuren (bevorzugt C_4 - C_{12} -, insbesondere C_4 - C_8 -Alkylendicarbonsäuren) oder Polyamid 66 mit einem Comonomerenanteil von höchstens 20 Gew.-%.

Erfindungsgemäße Polyolefine sind Polymere von aliphatischen ungesättigten Kohlenwasserstoffen, wie beispielsweise Ethylen, Propylen, Butylen oder Isobutylen, die nach üblichen Verfahren, z.B. Radikalpolymerisation, erhalten werden und mittlere Gewichtsmittel-Molekulargewichte \bar{M}_w (gemessen nach gelchromatographischen Methoden) zwischen 5 000 und 3 000 000 haben. Es ist sowohl Hochdruckpolyolefin als auch Niederdruckpolyolefin brauchbar. Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe können auch mit anderen Vinylmonomeren wie z.B. Vinylacetat, Acrylsäure oder Acrylsäureester in bekannter Weise copolymerisiert sein, wobei der Anteil an Vinylmonomeren maximal 30 Gew.-%, vorzugsweise bis 25 Gew.-% beträgt. Bevorzugt sind Polyethylen und Polypropylen.

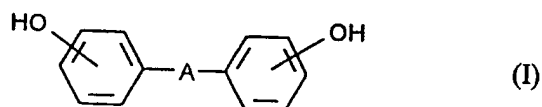
Als Polymere von Alkylestern der (Meth)acrylsäure werden vorzugsweise solche eines C_1 - C_{18} -Alkylesters der (Meth)acrylsäure eingesetzt.

Als Ester der Acrylsäure werden im allgemeinen die C_1 - C_{18} -Alkylester wie Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl-, i-Butyl-, sek.-Butyl-, tert.-Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, 2-Ethylhexyl-, Nonyl-, Decyl-, Lauryl- oder Stearylacrylat, bevorzugt Methylacrylat, n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, sowie Mischungen dieser Monomeren, eingesetzt.

Als Ester der Methacrylsäure werden im allgemeinen die C_1 - C_{18} -Alkylester wie Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl-, i-Butyl-, sek.-Butyl-, tert.-Butyl-,

Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, 2-Ethylhexyl-, Nonyl-, Decyl-, Lauryl- oder Stearylacrylat, bevorzugt Methylmethacrylat, sowie Mischungen dieser Monomeren eingesetzt.

- 5 Erfindungsgemäß geeignete, thermoplastische, aromatische Polycarbonate in Mischung mit Pfropfpolymerisat und gegebenenfalls Copolymerisat sind solche auf Basis der Diphenole der Formel I



worin A eine Einfachbindung, C₁-C₅-Alkylen, C₂-C₅-Alkyliden, C₅-C₆-Cycloalkyliden, -S- oder -SO₂- ist.

- 10 Geeignete Diphenole der Formel (I) sind beispielsweise Hydrochinon, Resorcin, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan oder 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan.

Bevorzugte Diphenole der Formel (I) sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan.

- 15 Die Diphenole der Formel (I) sind entweder literaturbekannt oder nach literaturbekanntem Verfahren herstellbar.

- 20 Die Herstellung der erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate ist literaturbekannt und kann beispielsweise mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren oder mit Phosgen nach den Verfahren in homogener Phase (dem sogenannten Pyridinverfahren) erfolgen, wobei das jeweils einzustellende Molekulargewicht in bekannter Weise durch eine entsprechende Menge an bekannten Kettenabbrechern erzielt wird. Geeignete Kettenabbrecher sind beispielsweise Monophenole wie Phenol selbst, p-Kresol, p-tert.-Butylphenol und p-Isooctylphenol.

- 25 Die erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate haben mittlere Gewichtsmolekulargewichte (\bar{M}_w , gemessen beispielsweise durch Ultrazentrifugation oder durch Streulichtmessung) von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise von 20 000 bis 80 000.

Die erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate.

Die erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an drei- oder mehr als drei-funktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen, mit drei oder mehr als drei phenolischen OH-Gruppen.

Als Pfropfpolymerisate vom ABS-Typ allein oder in Mischung mit Polycarbonat kommen infrage:

- 10 Pfropfpolymerisate einer Mischung aus
 - K.1.1 50 bis 95, vorzugsweise 60 bis 90, Gew.-Teilen Styrol, α -Methylstyrol, halogen- oder methylkernsubstituiertem Styrol, C_1 - C_8 -Alkylmethacrylat, insbesondere Methylmethacrylat, C_1 - C_8 -Alkylacrylat, insbesondere Methacrylat, oder Mischungen dieser Verbindungen und
 - 15 K.1.2 5 bis 50, vorzugsweise 10 bis 40, Gew.-Teilen Acrylnitril, Methacrylnitril C_1 - C_8 -Alkylmethacrylaten, insbesondere Methylmethacrylat, C_1 - C_8 -Alkylacrylat, insbesondere Methacrylat, Maleinsäureanhydrid, C_1 - C_4 -alkyl- bzw. phenyl-N-substituierte Maleinimide oder Mischungen dieser Verbindungen auf
 - 20 K.2 5 bis 95, vorzugsweise 20 bis 70, Gew.-Teilen Polymerisat auf Dien-Basis mit einer Glasübergangstemperatur unter -10°C .

Bevorzugte Pfropfgrundlagen sind Polybutadiene, Butadien/Styrol-Copolymerisate und Acrylatkautschuke. Die Pfropfgrundlage ist teilchenförmig und hat in der Regel einen mittleren Teilchendurchmesser (d_{50}) von 0,05 bis 5 μm , vorzugsweise 0,1 bis 0,8 μm .

Die Pfropfgrundlage kann neben Butadien bis zu 50 Gew.-% Reste anderer ethylenisch ungesättigter Monomeren, wie Styrol, Acrylnitril, Ester der Acryl- oder Methacrylsäure mit 1 bis 4 C-Atomen in der Alkoholkomponente (wie Methylacrylat, Ethylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), Vinylester

und/oder Vinylether enthalten. Die bevorzugte Pfropfgrundlage besteht aus reinem Polybutadien.

5 Bevorzugte Pfropfpolymerisate sind z.B. mit Styrol und/oder Acrylnitril und/oder (Meth-)Acrylsäurealkylestern gepfropfte Grundlagen K.2 wie Polybutadiene, Butadien/Styrol-Copolymerisate, d.h. Copolymerisate der in der DE-OS 1 694 173 (= US-PS 3 564 077) beschriebenen Art; mit Acryl- oder Methacrylsäurealkylestern, Vinylacetat, Acrylnitril, Styrol und/oder Alkylstyrolen gepfropfte Polybutadiene, Butadien/Styrol- oder Butadien/Acrylnitril-Copolymerisate, Polyisobutene oder Polyisoprene, wie sie z.B. in der DE-OS 2 348 377 (= US-PS 10 3 919 353) beschrieben sind.

Da bei der Pfropfreaktion die Pfropfmonomeren bekanntlich nicht unbedingt vollständig auf die Pfropfgrundlage aufgepfropft werden, werden erfindungsgemäß unter Pfropfpolymerisaten auch solche Produkte verstanden, die durch Polymerisation der Pfropfmonomere in Gegenwart der Pfropfgrundlage gewonnen werden.

15 Die mittlere Teilchengröße d_{50} ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugemessung (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-796) bestimmt werden.

20 Bei einer Mischung aus Polycarbonat, Pfropfpolymerisat vom ABS-Typ und gegebenenfalls Copolymerisat werden vorzugsweise 50 bis 96,5, insbesondere 60 bis 96 Gew.-Teile Polycarbonat, bis zu 25 Gew.-Teilen, insbesondere 3 bis 15 Gew.-Teile Pfropfpolymerisat vom ABS-Typ und gegebenenfalls bis zu 40 Gew.-Teilen, insbesondere bis zu 20 Gew.-Teile Copolymerisat aus

25 50 bis 95 Gew.-% Styrol, α -Methylstyrol, kernsubstituiertem Styrol, Methylmethacrylat oder Mischung daraus, und

50 bis 5 Gew.-% (Meth)Acrylnitril, Methylmethacrylat oder Mischungen daraus eingesetzt.

Als Ruß B) der erfindungsgemäß verwendeten Formmassen eignen sich sehr fein verteilte Ruße. Der Ruß kann als reiner Ruß (Teilchengröße 13 bis 20 nm), in Perlenformen oder als Konzentrat wie z.B. in Microlen Schwarz B® der Fa. Ciba Geigy (Basel), eingesetzt werden.

- 5 Als Verstärkung C) der erfindungsgemäß verwendeten Formmassen werden bis zu 50 Gew.-% handelsübliche Glasfasern und/oder Mineralfasern und/oder mineralische Füllstoffe wie Kaolin, Wollastonit, Talkum oder Kreide verwendet.

- 10 Als Elastomermodifikator D) gemäß dieser Erfindung werden bis zu 20 Gew.-% handelsübliche EP(D)M-Kautschuke, Pflropfkautschuke auf Basis Butadien Styrol Acrylnitril (s. o.), Acrylatkautschuke, Polyurethane oder EVA.Copolymere mit oder ohne funktionelle Kopplungsgruppen verwendet.

- 15 Als Flammschutzadditive E) werden bis zu 55 Gew.-% handelsübliche organische Verbindungen oder Halogenverbindungen mit Synergisten oder handelsübliche organische Stickstoffverbindungen oder organisch/anorganische Phosphorverbindungen verwendet (z.B. EP-A 345 522, DE-OS 43 28 656). Auch mineralische Flammschutzadditive wie Mg-Hydroxid oder Ca-Mg-Carbonat-Hydrat können eingesetzt werden.

Die Verarbeitungsadditive E) bestehen aus bis zu 2 Gew.-% handelsüblichen Gleitmitteln, Stabilisatoren, Entformungsmitteln und Nukleierungsmitteln.

- 20 Als Energiequellen können handelsübliche Lasersysteme, bevorzugt Nd-YAG-Festkörper, verwendet werden. Die Wellenlänge kann zwischen 193 nm und 10600 nm, bevorzugt 1064 nm, liegen.

- 25 Die erfindungsgemäß verwendeten Formmassen können zur Aufbringung von optischen Informationen in Form von Mustern, Graphiken, Zahlen, Buchstaben, Schriftzeichen, Bildern (z.B. Passbildern, Portraits, Fotos) usw. mittels Laserenergie, z.B. durch Laserstrahlenschreiber eingesetzt werden.

So können z.B. photographische Abbildungen auf die erfindungsgemäß verwendeten Formmassen übertragen werden.

Beispiele

Folgende Produkte wurden in den Beispielen verwendet:

- Polyamid 6 = Durethan B 31SK[®] der Bayer AG
Polyamid 6 glasfaserverstärkt (30 %) = Durethan BKV 30 H[®] der Bayer AG
5 Polyamid 6 glasfaserverstärkt (30 %) schlagzähmod. = Durethan BKV 130[®] der Bayer AG
Polyamid 6 glasfaserverstärkt (30 %) mit reduzierter Wasseraufnahme = Durethan RM KU 2-2501[®] der Bayer AG
Polyamid 6 glasfaser- und glaskugolverstärkt = Durethan BG 30 X[®] der Bayer AG
10 Teilaromat. Polyamid = Durethan T 40[®] der Bayer AG
ABS = Novodur P2H[®] der Bayer AG
ABS + Polycarbonat flammgeschützt = Bayblend FR 90[®]
PMMA = Plexiglas 7N[®] der Fa. Röhm GmbH Darmstadt
Ruß Microlon Schwarz B[®]/Ciba Geigy
15 Die Farbstoffe wurden mit dem Granulat vorgemischt und über einen Zweiwellen-schneckenknetter extrudiert und granuliert. Das erhaltene Granulat wurde auf einer Arburg-Spritzgießmaschine zu Platten verspritzt und mit einem FOBALLAS ND-YAG-Laser beschriftet.
20 Je nach Intensität der Laserstrahlenenergie werden weiße oder graue Zeichen auf schwarzem Hintergrund erzeugt. Alle Schriftzeichen und Symbole zeichnen sich durch sehr gute Kontraste mit unterschiedlichen Graustufungen aus.

Tabelle 1

Bsp.		1	2	3	4	5	6
Durethan B 31 SK		99,8	-				
Durethan T 40	%		99,8				
Novodur P 2H	%			99,8			
Bayblend FR 90	%				98,8		
Plexiglas 7N	%					99,8	
Hostalen PP	%						99,8
Microfen Schwarz B	%	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Kontrast		sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut

Tabelle 2

Bsp.		7	8	9	10
Durethan BKV 30 H		99,7			
Durethan BKV 130	%		99,6		
Durethan RM 2501	%			99,8	
Durethan BG 30 X	%				99,7
Microfen Schwarz B*	%	0,3	0,4	0,2	0,3
Kontrast		sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut

* 50 %iges Konzentrat

Patentansprüche

1. Verwendung von Polymerformmassen aus
- 5 A) 99,97 bis 50 Gew.-Teile Polymer, ausgewählt aus der Gruppe der Polyamide, Polyolefine, Pfropfpolymerisat vom ABS-Typ, Polyacrylate, Polymethacrylate oder einer Mischung aus Polycarbonat, Pfropfpolymerisat vom ABS-Typ sowie gegebenenfalls Copolymerisat,
- 10 B) 0,03 bis 0,5 Gew.-Teile Ruß,
 C) 0 bis 50 Gew.-Teile Verstärkungsstoffe,
 D) 0 bis 20 Gew.-Teile Elastomermodifikator,
 E) 0 bis 55 Gew.-Teile Flammenschutzadditive und
 F) 0 bis 2 Gew.-Teile Verarbeitungsadditiven
- zur Erzeugung von heller oder grauen Zeichen auf dunklen Hintergrund mittels Laserbeschriftung.
- 15 2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Polymere Polyamide enthalten.
3. Verwendung gemäß Anspruch 1, wobei 0,03 bis 3 Gew.-Teile Ruß eingesetzt werden.
- 20 4. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Verstärkungsstoffe 0 bis 50 Gew.-Teile Glasfasern, Mineralfasern oder mineralische Füllstoffe enthalten.
5. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Elastomermodifikator 0 bis 40 Gew.-Teile EPM, EPDM, Acrylatkautschuke oder EVA-Copolymere enthalten.
- 25 6. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Flamm-
schutzmittel 0 bis 55 Gew.-Teile handelsübliche Flammschutzadditive auf Basis organischer Halogen-, Stickstoff-, Phosphorverbindungen, oder Mg-Hydroxid, oder Ca-Mg-Carbonat-Hydrat enthalten.

- 12 -

7. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Verarbeitungsadditive 0 bis 2 % Gleitmittel, Stabilisatoren, Entformungsmittel und Nukleierungsmittel enthalten.
8. Verwendung nach Anspruch 1 zur Aufbringung von optischen Informationen mittels Laserenergie.
9. Bilder gemäß Anspruch 1 und 8.
10. Passbild, Portrait, Foto übertragen gemäß Anspruch 9.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 96/02551

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC6: B41M 1/30, B41M 5/36, C08L 55/02, C08L 69/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC6: B41M, C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

DIALOG WPI, CLAIMS, CA, JAPIO

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP, A1, 0572178 (GE PLASTICS JAPAN LIMITED), 1 December 1993 (01.12.93), page 2, line 1 - line 17; page 2, line 52 - page 3, line 1; page 3, line 35 - line 47, page 3, line 48 - line 52, page 3, line 53 - page 4, line 4, page 4, line 5 - line 9 --	1-10
Y	EP, A2, 0345522 (BAYER AG), 13 December 1989 (13.12.89) page 4, line 54; page 6, line 57 - page 7, line 13, claim 1 --	1-10
A,P	EP, A1, 0708147 (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO., LTD.), 24 April 1996 (24.04.96), page 2, line 54 - page 3, line 4; page 3, line 12 - line 13; page 4, line 46 - line 54, page 6, line 31 - line 34, page 7, line 53 - line 58 -----	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date
documents which may throw doubts on priority claims) or which is
cited to establish the publication date of another citation or other
special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
means

"T" document published prior to the international filing date but later than
the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority
date and not in conflict with the application but cited to understand
the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be
considered novel or cannot be considered to involve an inventive
step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be
considered to involve an inventive step when the document is
combined with one or more other such documents, such combination
being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 October 1996 (09.10.96)

Date of mailing of the international search report

31 October 1996 (31.10.96)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

05/09/96

International application No.

PCT/EP 96/02551

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A1- 0572178	01/12/93	JP-A- 5331373 US-A- 5373039	14/12/93 13/12/94
EP-A2- 0345522	13/12/89	DE-A- 3819081 JP-A- 2032154 US-A- 5061745	07/12/89 01/02/90 29/10/91
EP-A1- 0708147	24/04/96	JP-A- 8120133	14/05/96

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/02551

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPC6: B41M 1/30, B41M 5/36, C08L 55/02, C08L 69/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPC6: B41M, C08L


Recherche, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

DIALOG WPI, CLAIMS, CA, JAPIO

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP, A1, 0572178 (GE PLASTICS JAPAN LIMITED), 1 Dezember 1993 (01.12.93), Seite 2, Zeile 1 - Zeile 17; Seite 2, Zeile 52 - Seite 3, Zeile 1; Seite 3, Zeile 35 - Zeile 47, Seite 3, Zeile 48 - Zeile 52, Seite 3, Zeile 53 - Seite 4, Zeile 4, Seite 4, Zeile 5 - Zeile 9 --	1-10
Y	EP, A2, 0345522 (BAYER AG), 13 Dezember 1989 (13.12.89), Seite 4, Zeile 54; Seite 6, Zeile 57 - Seite 7, Zeile 13, Anspruch 1 --	1-10

<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen.		<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie.	
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:			
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist		"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist	
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden	
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)		"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachman nahelegend ist	
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht		"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist	
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist			
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
9 Oktober 1996		31. 10. 96	
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde		Bevollmächtigter Bediensteter	
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-(0) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-(0) 340-3016		BENGT CHRISTENSSON	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/02551

C (Fortsetzung). ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A,P	EP, A1, 0708147 (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO., LTD.), 24 April 1996 (24.04.96), Seite 2, Zeile 54 - Seite 3, Zeile 4; Seite 3, Zeile 12 - Zeile 13; Seite 4, Zeile 46 - Zeile 54, Seite 6, Zeile 31 - Zeile 34, Seite 7, Zeile 53 -Zeile 58 -- -----	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT
Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören
05/09/96

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 96/02551

Im Recherchenbericht angefurtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A1- 0572178	01/12/93	JP-A- 5331373 US-A- 5373039	14/12/93 13/12/94
EP-A2- 0345522	13/12/89	DE-A- 3819081 JP-A- 2032154 US-A- 5061745	07/12/89 01/02/90 29/10/91
EP-A1- 0708147	24/04/96	JP-A- 8120133	14/05/96